

STRUCTURE COMPOSITE

La présente invention concerne une structure composite, notamment une structure sandwich comprenant une couche C1 structurelle, une couche C2 d'allègement et 5 éventuellement de renfort, en mousse rigide ou semi-rigide, et éventuellement une couche structurelle C3. L'invention concerne plus particulièrement une structure composite comprenant une couche C2 en mousse à base de polyamide, un procédé de fabrication et une utilisation de cette structure.

Les structures composites, notamment les structures sandwich sont employées 10 dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, l'automobile, l'industrie des sports et loisirs. Ces structures sont utilisées pour réaliser des articles de sport tels que des skis ou bien pour réaliser des surfaces diverses telles que des planchers spéciaux, des cloisons, des carrosseries de véhicules, des panneaux publicitaires etc. Les structures composites peuvent également être employées pour la fabrication de couvertures de 15 vérandas, de terrasses, de toitures, de balcons, de galeries, de murs (bardage) etc. Dans l'aéronautique ces structures sont utilisées notamment au niveau des carénages (fuselage, aile, empennage). Dans l'automobile, elles sont utilisées par exemple au niveau des planchers, des supports tels que les tablettes arrière etc.

Des structures composites performantes sont recherchées pour ces diverses 20 applications. On cherche à obtenir des structures composites présentant de bonnes propriétés notamment de rigidité, de légèreté, de recyclabilité.

Il est connu de fabriquer des structures composites avec une couche d'allègement interne présentant une structure nid d'abeille. Une structure en nid d'abeille présentant des cellules de forme hexagonale est par exemple connue. Cette structure présente 25 notamment les inconvénients suivants : le coût de fabrication de cette structure complexe est important ; de plus, des phénomènes indésirables dus à la nature même de cette structure peuvent être observés, notamment des phénomènes de remplissage d'alvéoles en cas d'infiltrations d'eau, et le phénomène « effet télégraphe ».

Des structures composites avec une couche d'allègement interne en mousse 30 polyuréthane sont également connues. Cependant les mousses polyuréthane rigides ont tendance à s'effriter et présentent de plus une faible résistance aux chocs et à la fatigue. Leur température de mise en œuvre est également limitée.

La présente invention propose donc une structure composite ne présentant pas ces 35 inconvénients, et présentant notamment de bonnes propriétés de rigidité, de légèreté, de recyclabilité.

La présente invention concerne donc une structure composite, notamment une structure sandwich, comprenant au moins :

- une couche C1 structurelle
 - une couche C2 d'allègement et éventuellement de renfort, en mousse rigide ou semi-rigide
 - éventuellement une couche C3 structurelle
- 5 la mousse étant une mousse à base de polyamide

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la structure composite est une structure sandwich comprenant deux couches externes structurelles C1 et C3, et une couche interne d'allègement C2.

La couche structurelle de la structure composite se présente de préférence sous forme de plaque ou de feuille. Une plaque peut être formée de plusieurs feuilles présentant des orientations différentes les unes par rapport aux autres afin d'obtenir une plaque présentant de bonnes propriétés mécaniques. Les plaques ou feuilles peuvent avoir des dimensions variables. A titre d'exemple on peut citer comme dimensions de plaques pouvant convenir dans le cadre de l'invention, une plaque d'une longueur de 2,5
10 m et d'une largeur de 1 m.
15 m et d'une largeur de 1 m.

La couche structurelle peut être en métal tel que l'aluminium, en un alliage métallique tel qu'un acier etc. Les plaques peuvent être laquées ou recouvertes par tout revêtement convenable.

L'épaisseur de la couche structurelle de la structure composite de l'invention est
20 avantageusement comprise entre 0,2 et 3 mm.

La couche externe de la structure composite de l'invention peut comprendre plusieurs couches.

De préférence l'épaisseur globale de la structure composite de l'invention est comprise entre 3 et 50 mm.

25 La densité de la mousse de la structure de l'invention est de préférence inférieure à 300 kg/m³, de préférence comprise entre 30 et 200 kg/m³. Moins la mousse est dense, plus la structure composite sera légère, ce qui présente de nombreux avantages.

Le module de Young ou module de compression de la mousse de la structure composite de l'invention est de préférence supérieure ou égale à 30 MPa. Ce module
30 peut être mesuré selon une méthode décrite ci-dessous dans la partie expérimentale. La mousse de la structure de l'invention présente de préférence une bonne résistance à la compression, ce qui lui permet de conserver son intégrité et ses propriétés lors d'un éventuel écrasement de la structure. Cet écrasement peut survenir dans certains domaines d'application de la structure, par exemple lors de chocs violents notamment.

Le polyamide de l'invention est un polyamide du type de ceux obtenus par polycondensation à partir de diacides carboxyliques et de diamines, ou du type de ceux obtenus par polycondensation de lactames et/ou aminoacides. Le polyamide de l'invention peut être un mélange de polyamides de différents types et/ou du même type, 5 et/ou des copolymères obtenus à partir de différents monomères correspondant au même type et/ou à des types différents de polyamide.

Le polyamide est avantageusement choisi dans le groupe comprenant le PA 4.6, PA 6, PA 6.6, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.36, PA 11, PA 12 ou un polyamide ou copolyamide semi-aromatique semicristallin choisi dans le groupe comprenant les 10 polyphthalamides, et les mélanges de ces polymères et de leurs copolymères.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polyamide est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolymères.

La mousse de polyamide rigide ou semi-rigide de l'invention peut être obtenue selon toute méthode connue de l'homme du métier.

15 Elle peut être obtenue par injection de gaz sous pression dans le polyamide à l'état fondu.

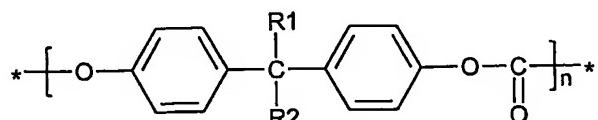
La mousse peut également être obtenue par incorporation de porophores -charges instables thermiquement- dans le polyamide à l'état fondu, qui libèrent un gaz lors de leur décomposition.

20 Il est aussi possible d'obtenir la mousse de polyamide de l'invention par introduction dans le polyamide à l'état fondu de composés qui se dissolvent dans le fondu, la mousse étant obtenue par volatilisation de ces composés.

25 La mousse peut aussi être obtenue à l'aide d'une réaction chimique dégageant du gaz, comme du dioxyde de carbone, par exemple en mettant en présence des isocyanates et des lactames ainsi que des bases pour activer la polymérisation anionique.

La mousse polyamide de l'invention est de préférence obtenue à partir d'un mélange de polyamide et de polycarbonate. La mousse est obtenue par voie chimique, c'est-à-dire notamment par réaction chimique entre du polyamide et du polycarbonate.

30 Le polycarbonate du mélange est avantageusement un polycarbonate comprenant des noyaux aromatiques de formule :



dans laquelle R₁, R₂, identiques ou différents, sont des atomes d'hydrogène, d'halogène ou des radicaux alkyles ou haloalkyles comprenant entre 1 et 5 atomes de

carbone, chaque noyau aromatique pouvant être substitué par des radicaux alkyles ou haloalkyles comprenant entre 1 et 5 atomes de carbone.

n est un nombre entier compris entre 40 et 300, préférentiellement entre 20 et 300.

Le poids moléculaire du polycarbonate de l'invention est de préférence compris 5 entre 5000 et 80000, plus préférentiellement entre 10000 et 40000.

De manière avantageuse, le mélange comprend 0,5 à 20% en poids de polycarbonate par rapport au polyamide, de préférence 5 à 15% en poids.

La mélange de polyamide et de polycarbonate de l'invention peut également comprendre, outre un polyamide et un polycarbonate, des agents porogènes qui 10 permettront d'amplifier le phénomène de moussage lors de la préparation de la mousse à partir du mélange. De tels agents porogènes sont connus de l'homme du métier.

Le mélange peut également comprendre d'autres additifs utiles pour la préparation ultérieure de la mousse, tels que des surfactants, des nucléants comme le talc, des plastifiants etc. Ces additifs sont connus de l'homme du métier.

15 Le mélange peut également comprendre des charges de renfort telles que des fibres de verre ou du carbonate, des matifiants tels que le dioxyde de titane ou le sulfure de zinc, des pigments, des colorants, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antislissement, des agents antistatiques, des ignifugeants, des charges de haute ou faible densité etc. Cette liste n'a aucun caractère exhaustif.

20 Le mélange de polyamide et de polycarbonate est réalisé selon toute méthode connue de l'homme du métier pour réaliser un mélange, par exemple par mélange intime de poudres de polyamide et de polycarbonate, ou par mélange de granulés de polyamide et de polycarbonate. Le mélange peut être réalisé à l'état fondu, par exemple dans un dispositif d'extrusion.

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la mousse est obtenue par chauffage du mélange de polyamide et de polycarbonate.

La température atteinte par chauffage doit être suffisante pour qu'il y ait notamment réaction entre le polyamide et le polycarbonate, ainsi qu'un dégagement gazeux qui conduit à la formation de mousse.

30 La température atteinte par chauffage est de préférence supérieure ou égale à la température de fusion du polyamide.

Un dispositif de mélange à vis peut être utilisé lors du chauffage.

De préférence on utilise un dispositif d'extrusion bivis pour réaliser le mélange et le chauffage.

35 La couche C2 en mousse se présente généralement sous forme de plaque. Les plaques peuvent être préparées selon toute méthode connue de l'homme du métier. Par exemple lorsque la mousse est préparée par mélange et chauffage dans un dispositif

d'extrusion, la plaque peut être mise en forme à l'aide d'un conformateur en sortie de filière.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la couche structurelle peut comprendre une matrice polymère thermoplastique ou thermodurcissable, généralement renforcée avec des fibres de renfort, telles que des fibres de verre, de carbone, d'aramide, de polyimide, de quartz, de sisal, de chanvre, de lin. Avantageusement la matrice est un polymère thermoplastique.

De préférence la matrice est un polymère thermoplastique comprenant un polyamide ou copolyamide aliphatique et/ou semicristallin, de préférence choisi dans le groupe comprenant le PA 4.6, PA 6, PA 6.6, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.36, PA 11, PA 12 ou un polyamide ou copolyamide semi-aromatique semicristallin choisi dans le groupe comprenant les polyphthalamides, et les mélanges de ces polymères et de leurs copolymères.

Ainsi selon ce mode de réalisation, la couche structurelle et la couche d'allègement de la structure composite de l'invention sont en polyamide, ce qui présente un avantage notamment pour le recyclage de ce type de structure.

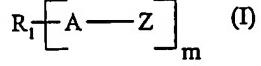
Selon un mode de réalisation préférentiel de la structure de l'invention, la matrice de la couche structurelle comprend un polyamide à structure étoile comportant :

- ◆ des chaînes macromoléculaires étoiles comprenant un ou plusieurs coeurs et au moins trois branches ou trois segments polyamides liés à un cœur,
- ◆ le cas échéant des chaînes macromoléculaires polyamides linéaires,

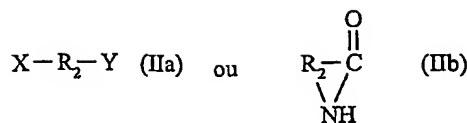
Le polymère à structure étoile est un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles sont par exemple décrits dans les documents FR 2 743 077, FR 2 779 730, EP 0 682 057 et EP 0 832 149. Ces composés sont connus pour présenter une fluidité améliorée par rapport à des polyamides linéaires.

Avantageusement, le polyamide à structure étoile est du type des polyamides obtenus par copolymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins :

- 30 a) des monomères de formule générale (I) suivante :



- b) des monomères de formules générales (IIa) et (IIb) suivantes :



c) éventuellement des monomères de formule générale (III) suivante :



5

dans lesquelles :

- R1 est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
 - 10 - A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
 - Z représente une fonction amine primaire ou une fonction acide carboxylique,
 - Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique
- 15 ou
- Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,
 - R2, R3 identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques substitués ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- 20 - m représente un nombre entier compris entre 3 et 8.

De préférence, le composé de formule (I) est choisi parmi la 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine et la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

- 25 L'invention concerne également un procédé de préparation de la structure composite décrite ci-dessus. Le procédé comprend une étape d'assemblage d'au moins les éléments suivants :

- (C1') : une couche structurelle ou un précurseur de cette couche
 - (C2') : une couche d'allègement et éventuellement de renfort, en mousse à base
- 30 de polyamide ou un précurseur de cette mousse
- (C3') : éventuellement une couche structurelle ou un précurseur de cette couche

Le précurseur de la mousse peut être une composition polyamide expansible, par exemple un mélange de polyamide et de polycarbonate tel que décrit ci-dessus. Par composition polyamide expansible on entend une composition polyamide pouvant former

une mousse sous certaines conditions de température et/ou de pression. En général la composition polyamide expansible comprend un polyamide et un agent d'expansion.

L'agent d'expansion peut être un gaz pouvant se disperser ou se dissoudre dans le polyamide à l'état fondu. Tout gaz connu de l'homme du métier pouvant se disperser ou 5 se dissoudre dans le polyamide peut être utilisé. Le gaz est de préférence inerte. On peut citer comme exemple de gaz convenable dans le cadre de l'invention l'azote, le dioxyde de carbone, le butane etc.

L'agent d'expansion peut aussi être un agent porogène. Tout agent porogène connu de l'homme du métier peut être utilisé. Il est introduit dans le polyamide selon une 10 méthode connue de l'homme du métier. On peut citer comme exemple d'agent porogène le diazocarbonamide.

L'agent d'expansion peut également être un composé volatile pouvant se dissoudre dans le polyamide à l'état fondu. Tout composé volatile connu de l'homme du métier pouvant se dissoudre dans le polyamide peut être utilisé. On peut citer comme exemple 15 de composé volatile convenable dans le cadre de l'invention le butanol.

L'agent d'expansion peut enfin être un composé chimique pouvant réagir chimiquement avec le polyamide par chauffage. Un gaz est généralement généré lors de cette réaction, gaz qui est à l'origine de l'expansion du mélange. L'agent d'expansion peut par exemple être un polycarbonate.

20 La composition polyamide expansible peut se présenter sous forme de poudre, de pièce (plaqué) obtenue par exemple par injection contrôlée de manière à éviter la formation de mousse, de mélange à l'état fondu etc.

Le précurseur de la couche structurelle peut être un article comprenant des fibres de renfort. L'article peut être sous forme de fils continus ou coupés, de rubans, de mats, 25 de tressés, de tissus, de tricots, de nappes, de multiaxiaux, de non-tissés et/ou de formes complexes comprenant plusieurs des formes précitées.

En plus des fibres de renfort, le précurseur de la couche structurelle comprend de préférence une matrice polymérique, par exemple sous forme de poudre, de film etc. Le précurseur de la couche structurelle peut être un article pré-imprégné, c'est-à-dire un 30 tissu imprégné d'une résine, la résine comprenant un agent de durcissement en vue d'un durcissement ultérieur par chauffage.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le précurseur de la couche structurelle est un article comprenant des fils et/ou fibres de renfort et des fils et/ou fibres de matrice polymérique.

35 Tout ce qui a été décrit précédemment concernant la matrice polymérique de la structure composite de l'invention s'applique ici pour le précurseur, notamment tout ce qui concerne la nature de la matrice.

Par fil, on entend un monofilament, un fil multifilamentaire continu, un filé de fibres, obtenu à partir d'un unique type de fibres ou de plusieurs types de fibres en mélange intime. Le fil continu peut également être obtenu par assemblage de plusieurs fils multifilamentaires.

5 Par fibre, on entend un filament ou un ensemble de filaments coupés, craqués ou convertis.

L'article comprenant des fils et/ou fibres de renfort et des fils et/ou fibres de matrice polymérique, peut être sous forme de fils continus ou coupés, de rubans, de mats, de tressés, de tissus, de tricots, de nappes, de multiaxiaux, de non-tissés et/ou de formes 10 complexes comprenant plusieurs des formes précitées.

Toute méthode d'assemblage de différentes couches peut être utilisée dans le cadre du procédé de l'invention.

Les différents éléments (C1'), (C2'), et éventuellement (C3') peuvent être assemblés simultanément ou successivement, par exemple par collage. Le collage est 15 réalisé selon toute méthode connue de l'homme du métier pour assembler des éléments d'une structure composite à plusieurs couches. Par exemple on peut encoller les différents éléments avec un film d'adhésif compatible avec le matériau des éléments.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, l'assemblage est réalisé par thermoformage ou calandrage des différents éléments (C1'), (C2') et 20 éventuellement (C3') décrits ci-dessus. Les différents éléments sont thermoformés ou calandrés simultanément ou successivement. Par exemple on peut thermoformer ou calandrer simultanément l'ensemble couche (C1'), couche (C3') et éventuellement couche (C2'). On peut également thermoformer ou calandrer l'ensemble couche (C1') et couche (C2'), puis thermoformer ou calandrer la couche (C3') et l'ensemble couche (C1') 25 et couche (C2').

Cette étape peut être réalisée par chauffage, puis presse à froid des divers éléments (emboutissage).

Généralement cette étape est réalisée à chaud et sous pression.

De façon générale, les procédés de thermoformage utilisés mettent en œuvre des 30 basses pressions (inférieures à 20 bars et éventuellement sous vide), des températures inférieures à 270°C, et des temps courts (inférieurs à 15 minutes).

Cette étape permet notamment d'obtenir une bonne adhésion entre la couche d'allègement et la couche structurelle.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, la température 35 lors du thermoformage ou du calandrage est supérieure ou égale à la température de fusion de la matrice polymérique du précurseur de la couche structurelle, lorsque ce

précurseur comprend un article comprenant des fibres de renfort et une matrice polymérique.

La température de fusion relativement élevée du polyamide de la mousse permet la mise en œuvre de températures élevées lors de la préparation des structures 5 composites, ce qui n'est pas possible avec les mousses connues. En effet la mousse polyamide fond à une température plus élevée que les mousses de l'art antérieur telles que les mousses polyuréthane.

La température lors du thermoformage ou du calandrage est de préférence supérieure ou égale à la température de fusion de la matrice polymère thermoplastique 10 de la couche structurelle, lorsque celle-ci comprend une matrice polymère thermoplastique.

Lorsque la couche structurelle de la structure composite est une plaque ou une feuille comprenant une matrice polymère thermoplastique, l'assemblage de la mousse à la couche structurelle peut être réalisé grâce à la fusion de la matrice lors du 15 thermoformage ou du calandrage, qui s'insère dans les pores de surface de la mousse, et qui joue alors le rôle d'un adhésif en se solidifiant. De plus, si la température de thermoformage ou de calandrage est plus ou moins égale à la température du polyamide de la mousse, une fusion partielle de la mousse au niveau du point de contact de la mousse et de la couche structurelle peut se produire, et cette partie de mousse fondue 20 peut également jouer un rôle d'adhésif, en se solidifiant.

L'invention concerne également l'utilisation de la structure composite décrite ci-dessus pour la réalisation de pièces d'automobile ou d'avion ou pour la réalisation d'articles de sport tels que des skis ou pour la réalisation de panneaux dans le bâtiment

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des 25 exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Test de mesure du module de Young de la mousse :

Le test est réalisé sur un échantillon de mousse de 20 mm de diamètre et de 25 mm d'épaisseur, à l'aide d'un appareil INSTRON 1185, dans des conditions de température 30 de 23°C et de taux d'humidité relative de 50%.

Le module de Young est déterminé à partir de la courbe force-déplacement, enregistrée à l'aide de l'appareil, fonctionnant à une vitesse de déplacement est de 20mm/min.

Test de mesure de la densité de la mousse :

La densité est mesurée sur des échantillons usinés aux dimensions 100x100x15 mm. Ces éprouvettes sont ensuite pesées avec une balance de précision, selon la norme ASTM D 3748-98.

5

EXEMPLESExemple 1 : Préparation d'une couche C2 en mousse polyamide

- 10 Des granulés de PA66 commercialisés par la société Rhodia Engineering Plastics sous la référence A 216 Naturel ® (90% p/p) sont mélangés avec des granulés de polycarbonate commercialisés par la société Bayer sous la référence Makrolon 2205® (10% p/p). Le mélange est mis en étuve une nuit sous vide partiel et balayage d'azote. Ce mélange est utilisé pour alimenter une extrudeuse bi-vis équipée d'une filière à lèvre. Le profil de
15 température de la bi-vis est le suivant : (en °C) 270-280-280-280-280-280. La vitesse de rotation de la bi-vis est réglée à 250 tour.min⁻¹. L'extrudat est mis en forme dans un conformateur et refroidi sur un banc de transport avant d'être scié et mis en forme sous forme de plaque, par exemple de 10 cm de large et de 1 cm d'épaisseur. Le débit d'alimentation de l'extrudeuse est de 15kg/h. Ces plaques sont de densité moyenne 0,15.
20 Le module de Young de ces plaques est de 43,3 MPa. La Figure 1 représente la courbe contrainte / déformation de la mousse polyamide de l'exemple 1 (courbe A), et celle de la mousse polyméthacrylimide PMI (courbe B) commercialisée par la société Degussa sous la référence Rohacell 71 IG® (module de young : 57,9 MPa, densité d=0,08), à titre comparatif. Sur cette figure, l'abscisse correspond à la déformation (%) et l'ordonnée à la
25 contrainte (mPa). Contrairement à la mousse polyamide, la mousse polyméthacrylimide PMI casse au-delà de 27% de déformation.

Exemples 2 et 3 : Préparation d'une couche structurelle : plaque semi-finie de polyamide 6 étoile et de fils de renfort

- 30 Matrice utilisée : polyamide 6 étoile, obtenu par copolymérisation à partir de caprolactame en présence 0,5% en moles de 2,2,6,6-tétra(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, selon un procédé décrit dans le document FR 2743077, comprenant environ 80% de chaînes macromoléculaires étoiles et 20% de chaînes
35 macromoléculaires linéaires, d'indice de fluidité en phase fondue mesuré à 275°C sous 1000 g de 55 g/10 minute.

- Une série d'essais a été réalisée à partir d'un fil multifilaments de polyamide 6 Etoile, présentant un titre par brin compris entre 3 et 8 dTex et une ténacité voisine de 15-20
40 cN/Tex. Un tel multifilament est assemblé, lors d'une opération de tissage multiaxial, avec

un fil de renfort continu de carbone hautes performances, comprenant 12.000 filaments (exemple 2), ou avec un fil de renfort de verre, présentant un titre de 600 Tex (exemple 3). Afin de valider la haute fluidité de la matrice à l'état fondu, des tissus multiaxiaux sont réalisés à partir de couches élémentaires, définies comme suit:

5

Couche élémentaire

Pli n°1 : fil de renfort – orientation : - 45°

Pli n°2 : fil de renfort – orientation : +45°

Pli n°3 : fil Polyamide 6 Etoile (matrice) – orientation : 90°

10

Un composite stratifié est ensuite réalisé en plaçant plusieurs couches élémentaires (entre 2 et 10) du tissu obtenu dans un moule présentant une forme de plaque, sous une presse à plateaux chauffants, pendant une durée de 1 à 3 minutes, sous une pression comprise entre 1 et 20 Bars et une température supérieure à la température de fusion du
15 Polyamide 6 étoile (230-260°C). Après refroidissement jusqu'à une température de 50-60°C, le composite est démoulé. Le taux massique de renfort est alors compris entre 60-70%.

Exemple 4 : Préparation d'une structure composite sandwich avec deux couches externes structurelles C1 et C3, et une couche interne d'allègement C2.

Deux composites stratifiés selon l'exemple 2 (couches C1 et C3) sont placés de part et d'autre d'une couche C2 de mousse préparée selon l'exemple 1. L'ensemble est placé entre les plateaux d'une presse à plateaux chauffants de dimensions 270mm x 270mm à
25 240°C pendant 10 minutes sous 15 bars, puis refroidi sous pression à 130°C et démoulé. On obtient une structure sandwich avec une très bonne intégrité de la mousse et une bonne cohésion des couches entre elles.

Exemple 5 : Préparation d'une structure composite sandwich avec deux couches externes structurelles C1 et C3, et une couche interne d'allègement C2.

Deux composites stratifiés selon l'exemple 3 (couches C1 et C3) sont placés de part et d'autre d'une couche C2 de mousse préparée selon l'exemple 1. L'ensemble est placé entre les plateaux d'une presse à plateaux chauffants de dimensions 270mm x 270mm à
35 240°C pendant 10 minutes sous 15 bars, puis refroidi sous pression à 130°C et démoulé. On obtient une structure sandwich avec une très bonne intégrité de la mousse et une bonne cohésion des couches entre elles.

Exemple 6 : Préparation d'une structure composite sandwich avec deux couches externes structurelles C1 et C3, et une couche interne d'allègement C2.

Deux plaques d'aluminium, de dimension 270 x 270 mm et d'épaisseur 1 mm, et dont la 5 couche protectrice a été éliminée (couches C1 et C3), sont placées de part et d'autre d'une couche C2 de mousse préparée selon l'exemple 1. L'ensemble est placé entre les plateaux d'une presse à plateaux chauffants de dimensions 270mm x 270mm à 240°C pendant 10 minutes sous 15 bars, puis refroidi sous pression à 130°C et démoulé. On obtient une structure sandwich avec une très bonne intégrité de la mousse et une bonne 10 cohésion des couches entre elles.

REVENDICATIONS

1. Structure composite comprenant au moins :
 - une couche C1 structurelle ;
 - 5 • une couche C2 d'allègement en mousse rigide ou semi-rigide ; et
 - éventuellement une couche C3 structurellecaractérisée en ce que la mousse est une mousse à base de polyamide.
- 10 2. Structure composite selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une structure sandwich comprenant deux couches structurelles externes C1 et C3, et une couche d'allègement interne C2.
- 15 3. Structure composite selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'au moins une couche structurelle est une plaque ou une feuille.
- 20 4. Structure composite selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'au moins une couche structurelle est une plaque ou une feuille de métal ou d'un alliage métallique tel qu'un acier.
- 25 5. Structure composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'épaisseur de la couche structurelle est comprise entre 0,2 et 3 mm.
- 30 6. Structure composite selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle présente une épaisseur comprise entre 3 et 50 mm.
- 35 7. Structure composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la densité de la mousse est inférieure à 300 kg/m³, de préférence comprise entre 30 et 200 kg/m³.
8. Structure composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le module de Young (module de compression) de la mousse est supérieur ou égal à 30 MPa.
9. Structure composite l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la mousse de polyamide est obtenue par injection de gaz dans le polyamide et/ou incorporation de composés volatiles, d'agents porophores et/ou d'un composé pouvant réagir avec le polyamide pour former du gaz, dans le polyamide.

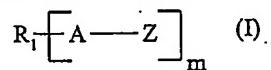
10. Structure composite selon la revendication 9, caractérisée en ce que la mousse est obtenue à partir d'un mélange de polyamide et de polycarbonate.
- 5 11. Structure composite selon la revendication 10, caractérisée en ce que le polycarbonate est un polycarbonate comprenant des noyaux aromatiques de formule :
-
- dans laquelle R₁, R₂, identiques ou différents, sont des atomes d'hydrogène, d'halogène ou des radicaux alkyles ou haloalkyles comprenant entre 1 et 5 atomes de carbone, chaque noyau aromatique pouvant être substitué par des radicaux alkyles ou haloalkyles comprenant entre 1 et 5 atomes de carbone ; n est un nombre entier compris entre 40 et 300.
- 10 12. Structure composite selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que le poids moléculaire du polycarbonate est compris entre 5000 et 80000.
- 15 13. Structure composite selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que le mélange comprend 0,5 à 20% en poids de polycarbonate par rapport au polyamide, de préférence 5 à 15% en poids.
- 20 14. Structure composite selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que la mousse est obtenue par chauffage du mélange de polyamide et de polycarbonate à une température supérieure ou égale à la température de fusion du polyamide.
- 25 15. Structure composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'au moins une couche structurelle est une plaque ou une feuille comprenant une matrice polymère thermoplastique ou thermodurcissable.
- 30 16. Structure composite selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'au moins une couche structurelle est une plaque ou une feuille comprenant une matrice polymère thermoplastique ou thermodurcissable et des fibres de renfort, telles que des fibres de verre, de carbone, d'aramide, de polyimide, de quartz, de sisal, de chanvre, de lin.

17. Structure composite selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce que la matrice comprend un polyamide à structure étoile comportant :

- ◆ des chaînes macromoléculaires étoiles comprenant un ou plusieurs cœurs et au moins trois branches ou trois segments polyamides liés à un cœur,
- ◆ le cas échéant des chaînes macromoléculaires polyamides linéaires,

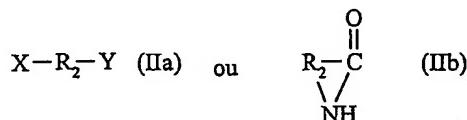
18. Structure composite selon la revendication 17, caractérisée en ce que le polyamide à structure étoile est du type des polyamides obtenus par copolymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins :

a) des monomères de formule générale (I) suivante :



b) des monomères de formules générales (IIa) et (IIb) suivantes :

15



c) éventuellement des monomères de formule générale (III) suivante :



20

dans lesquelles :

25

- R1 est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- Z représente une fonction amine primaire ou une fonction acide carboxylique,
- Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique

30

ou

- Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

- R2, R3 identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques substitués ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- m représente un nombre entier compris entre 3 et 8.

5

19. Procédé de préparation de la structure composite selon l'une des revendications 1 à 18 comprenant une étape d'assemblage d'au moins les éléments suivants :

- (C1') : une couche structurelle ou un précurseur de cette couche ;
- (C2') une couche d'allègement en mousse à base de polyamide ou un précurseur de cette mousse ; et
- éventuellement (C3') : une couche structurelle ou un précurseur de cette couche.

10 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le précurseur de la mousse est une poudre ou une pièce comprenant une composition polyamide expansible comprenant du polyamide et un agent d'expansion.

15 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'agent d'expansion est un polycarbonate.

20 22. Procédé selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que le précurseur d'au moins une couche structurelle est un article comprenant des fibres de renfort.

25 23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le précurseur d'au moins une couche structurelle comprend :

- un article comprenant des fibres de renfort ; et
- une matrice polymérique

30 24. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le précurseur d'au moins une couche structurelle est un article comprenant des fils et/ou fibres de renfort et des fils et/ou fibres de matrice polymérique.

35 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'article est sous forme de fils continus ou coupés, de rubans, de mats, de tressés, de tissus, de tricots, de nappes, de multiaxiaux, de non-tissés et/ou de formes complexes comprenant plusieurs des formes précitées.

26. Procédé selon l'une des revendications 19 à 25, caractérisé en ce que l'assemblage est réalisé par thermoformage ou calandrage des différents éléments (C1'), (C2') et éventuellement (C3'), les différents éléments étant thermoformés ou calandrés simultanément ou successivement.

5

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que la matrice polymérique thermoplastique du précurseur d'au moins une couche structurelle est une matrice thermoplastique et en ce que la température lors du thermoformage ou du calandrage est supérieure ou égale à la température de fusion de la matrice thermoplastique.

10

28. Utilisation de la structure composite selon l'une des revendications 1 à 18 pour la réalisation de pièces d'automobile ou d'avion ou pour la réalisation d'articles de sport tels que des skis ou pour la réalisation de panneaux dans le bâtiment.

15

1/1

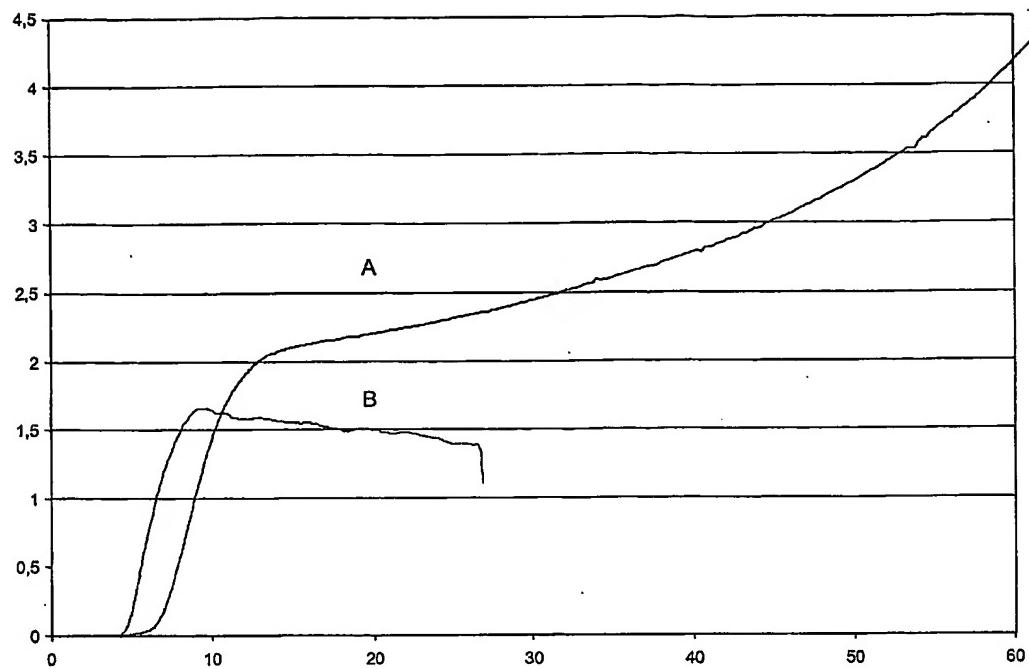


FIGURE 1